

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

5

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2017

SEPTEMBER
СЕНТЯБРЬ
ҚЫРКҮЙЕК

Б а с р е д а к т о р ы

х. ғ. д., проф., ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абиев Р.Ш. проф. (Ресей)
Абишев М.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймуқанов Д.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Байпақов К.М. проф., академик (Қазақстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Қазақстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Қазақстан)
Велихов Е.П. проф., РҒА академигі (Ресей)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Әзірбайжан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Қалимолдаев М.Н. проф., академик (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., корр.-мүшесі (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалықов Ж.У. проф., академик (Қазақстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Полещук О.Х. проф. (Ресей)
Поняев А.И. проф. (Ресей)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Қазақстан)
Таткеева Г.Г. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Умбетаев И. проф., академик (Қазақстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Юлдашбаев Ю.А. проф., РҒА корр.-мүшесі (Ресей)
Якубова М.М. проф., академик (Тәжікстан)

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д. х. н., проф. академик НАН РК
М. Ж. Журинов

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абиев Р.Ш. проф. (Россия)
Абишев М.Е. проф., член-корр. (Казахстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Апель Юрген проф. (Германия)
Баймуканов Д.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Байпаков К.М. проф., академик (Казахстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Казахстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Казахстан)
Велихов Е.П. проф., академик РАН (Россия)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Азербайджан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Калимолдаев М.Н. академик (Казахстан), зам. гл. ред.
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., чл.-корр. (Молдова)
Моход Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалыков Ж.У. проф., академик (Казахстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Полещук О.Х. проф. (Россия)
Поняев А.И. проф. (Россия)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Казахстан)
Таткеева Г.Г. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Умбетаев И. проф., академик (Казахстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Юлдашбаев Ю.А. проф., член-корр. РАН (Россия)
Якубова М.М. проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M. Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d :

Abiyev R.Sh. prof. (Russia)
Abishev M.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Avramov K.V. prof. (Ukraine)
Appel Jurgen, prof. (Germany)
Baimukanov D.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Baipakov K.M. prof., academician (Kazakhstan)
Baitullin I.O. prof., academician (Kazakhstan)
Joseph Banas, prof. (Poland)
Bersimbayev R.I. prof., academician (Kazakhstan)
Velikhov Ye.P. prof., academician of RAS (Russia)
Gashimzade F. prof., academician (Azerbaijan)
Goncharuk V.V. prof., academician (Ukraine)
Davletov A.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Dzhrbashian R.T. prof., academician (Armenia)
Kalimoldayev M.N. prof., academician (Kazakhstan), deputy editor in chief
Laverov N.P. prof., academician of RAS (Russia)
Lupashku F. prof., corr. member. (Moldova)
Mohd Hassan Selamat, prof. (Malaysia)
Myrkhalykov Zh.U. prof., academician (Kazakhstan)
Nowak Isabella, prof. (Poland)
Ogar N.P. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Poleshchuk O.Kh. prof. (Russia)
Ponyaev A.I. prof. (Russia)
Sagiyani A.S. prof., academician (Armenia)
Satubaldin S.S. prof., academician (Kazakhstan)
Tatkeyeva G.G. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Umbetayev I. prof., academician (Kazakhstan)
Khripunov G.S. prof. (Ukraine)
Yuldashbayev Y.A., prof. corresponding member of RAS (Russia)
Yakubova M.M. prof., academician (Tadjikistan)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,

<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

A. Issayeva¹, S. Aidarova¹, A. Sharipova¹, A. Tleuova², D. Grigoriev³

¹Kazakh National Research Technical University after K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan,

²M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

³Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Potsdam, Germany.

E-mail: isa-ase@mail.ru

MICRO- AND NANOCAPULES WITH SHELL OF POLYURETHANE/POLYUREA AND CORE FROM DCOIT. I. SYNTHESIS OF MICRO- AND NANOCAPSULES

Abstract. Microbiological contamination of surfaces is a general and everyday phenomenon, which, however, is often underestimated or not taken into account at all. The formation of a microorganism film is the first stage of such an unpleasant phenomenon as biofouling [1-4], from which shipping, as well as sea and port infrastructure, suffer particularly.

This article discusses the synthesis and properties of micro- and nanocapsules with a polyurethane/polyurea shell and a 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) biocide core using surface polycondensation. The obtained capsules were characterized by the scanning electron microscope SEM, laser correlation spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy of the EDXS, and by method thermogravimetric analysis.

Key words: emulsion, micro- and nanocontainers, microencapsulation, emulsification, biocide.

А. Б. Исаева¹, С. Б. Айдарова¹, А. А. Шарипова¹, А. Б. Тлеуова², Д. О. Григорьев³

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева,
Алматы, Казахстан,

²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

³Институт Фраунгофера для прикладного исследования полимеров (IAP), Потсдам/Гольм, Германия

МИКРО- И НАНОКАПСУЛЫ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИУРЕТАНА/ПОЛИМОЧЕВИНЫ И ЯДРОМ ИЗ DCOIT I. СИНТЕЗ МИКРО- И НАНОКАПСУЛ

Аннотация. Микробиологическое загрязнение поверхностей представляет собой повсеместное и повседневное явление, которое, однако, часто недооценивают либо вообще не принимают во внимание. Образование пленки микроорганизмов представляет собой первый этап такого неприятного явления, как биообрастание [1-4], от которого особенно страдает судоходство, а также морская и портовая инфраструктура.

В статье рассматриваются синтез и свойства микро- и нанокapsул с оболочкой из полиуретана/полимоcheвины и ядром из биоцида 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-он (DCOIT) при помощи поверхностной поликонденсации. Полученные капсулы были охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией СЭМ, лазерной корреляционной спектроскопией, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией ЭРС и методом термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: эмульсии, микро- и наноконтейнеры, эмульгирование, микрокапсулирование, биоцид.

Введение. Гигантское количество бактерий, микроскопических грибов (плесени, дрожжи и т.д.), простейших обитает в воде, почве, в живых организмах-носителях [5], находится во взвешенном состоянии в воздухе [6]. Перемещаясь по воздуху на частичках пыли или микрокаплях

жидкости, микроорганизмы могут попадать на поверхности самых разнообразных объектов [7, 8]. Накапливаясь таким образом на самых разнообразных участках поверхностей [9], микробы начинают, даже при наличии самых минимальных возможностей, интенсивно размножаться, довольно быстро образуя поверхностную пленку (или биофильм), состоящую из колоний различных микроорганизмов, распределенных сплошной матрице вне клеточного полимероподобного вещества [10, 11]. Время от времени от этой пленки происходит отделение микроколоний тех или иных микроорганизмов, которые, прикрепляясь к новым поверхностям, способствуют дальнейшему распространению микробного загрязнения/заражения. Поэтому для предотвращения и защиты от подобных эксцессов, для внутренних помещений подобных учреждений, а также для объектов и оборудования применяются различные антимикробные покрытия [12, 13], конкретная специфика которых определяется видом подлежащих уничтожению микроорганизмов (бактерии, микроскопические грибы и т.п.) [14].

Основным направлением предотвращения и борьбы с микробиологическим загрязнением и сопутствующими микро- и макробиообрастанием являются применение защитных покрытий, содержащих антимикробные компоненты/ингредиенты (биоциды) в той или иной форме.

В последнее время весьма популярным классом биоцидов стали четвертичные аммониевые основания и их производные [13, 15]. Они успешно применяются в антимикробных и антигрибковых покрытиях, а также в покрытиях для предотвращения роста простейших в водных средах. С течением времени внешние слои покрытия, находящиеся в постоянном контакте с окружающей средой, постепенно теряют биоцид из-за его диффузии и других деструктивных факторов, таких как действие света, окислителей, соединений, способных образовывать с активным ингредиентом малорастворимые соли или комплексы и т.д. В результате наблюдается обеднение биоцидом внешнего слоя покрытия и при достижении некоторого нижнего критического порога концентрация биоцида в покрытии становится недостаточной для его эффективного антимикробного действия. Для того, чтобы избежать такой деактивации антимикробного покрытия, были разработаны так называемые «самополирующиеся» покрытия [16-18]. Материал такого покрытия состоит из полимера, способного с течением времени медленно разрушаться (например, растворяться) при контакте с окружающей средой [13, 19, 20]. Так как такой контакт происходит со стороны внешней поверхности покрытия, сначала отслаиваются внешние, обедненные биоцидом слои и под ними открываются новые, с эффективной концентрацией биоцида. Одновременное обеднение внешних слоев покрытия и их постепенное отслаивание (само-полировка) сохраняются постоянными для всех последующих слоев, за счет чего покрытие хоть и утоньшается, но всегда сохраняет высокий уровень антимикробной активности.

Общее решение проблемы преждевременного обеднения биоцидом антимикробных покрытий было предложено на основе микро- и наноинкапсуляции активных ингредиентов перед их введением в лакокрасочную смесь и потом – в матрицу покрытия [21]. Такой подход является применимым как в случае DCOIT в качестве биоцида, так и для других «зеленых» биоцидов. Так, микроинкапсуляция DCOIT для последующего введения в антимикробные гидрофобные покрытия, используемые для фасадов жилых строений [22] привела к существенному снижению его потерь из этих покрытий и к увеличению срока эксплуатации последних. Микрокапсулы, содержащие биоцид *n*-октилэтилозиолин (ОИТ), были использованы в антимикробных (антигрибковых) покрытиях [23] для внутренних помещений.

Синтез микро- и наноконтейнеров с DCOIT был проведен несколькими различными способами для последующего их применения в качестве добавки (аддитива) в антимикробные внутренние покрытия на водной основе, а также во внешние покрытия против биообрастания. Полученные микро- и наноконтейнеры были охарактеризованы при помощи их коллоидно-химических свойств, величины загрузки DCOIT в них.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе были использованы поливиниловый спирт с молекулярным весом около 9000 и 80% степенью гидролиза, глицерин, катализатор 1,4-дiazобисцикло-2,2,2-октан (ДАБКО), мочевины и тетраэтанолпентамин (ТЭПА), изоцианатный преполимер с молекулярным весом 400 и

с содержанием изоцианатных групп 3,2, биоцид DCOIT, гексадекан (Все реагенты, использованные в настоящем исследовании производства фирмы Sigma-Aldrich Co.).

Приготовление первичной эмульсии М/В. На первом шаге были приготовлены масляная и водные фазы, использованные потом для создания М/В эмульсии и ее последующей полимеризации. Первая водная фаза состояла из 2,5 % вес. раствора поливинилового спирта. Вторая водная фаза представляла собой 22 % вес. раствор глицерина с 2 % вес. добавкой катализатора ДАБКО. В случае формирования оболочки контейнеров из полимочевины, вторая водная фаза имела иной состав и содержала по 2 весовых процента мочевины и ТЭПА.

Масляная фаза состояла из изоцианатного преполимера, от 5 до 25 весовых процентов биоцида, вспомогательного растворителя циклогексана для лучшей гомогенности масляной фазы и небольшой добавки гидрофобного агента гексадекана. Типичный состав масляной фазы можно представить в виде следующего соотношения компонентов: преполимер : биоцид : растворитель : гидрофобный агент = 31,5%:15%:52%:1,5% (все проценты – весовые).

Для получения эмульсии М/В масляная фаза добавлялась к первой водной фазе при высокоинтенсивном перемешивании смеси при помощи высокоскоростного гомогенизатора с ротор-статорной конфигурацией (типа Ultra-Turrax, IKA-Werke, Германия). Скорость вращения ротора была 24000 оборотов в минуту, длительность составляла от 3 до 5 минут.

Методы исследований. Морфология микрокапсул была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, ControlLEO 1550). Образцы для СЭМ были подготовлены путем высушивания капель разбавленных эмульсий на специальных подложках.

Для исследования размера и дзета-потенциала частиц наноэмульсий использовали метод лазерной корреляционной спектроскопии (Zetasizer Nano ZS ZEN3500, Malvern Instruments) при 25°C. Диаметры частиц и индекс полидисперсности были рассчитаны с учетом распределения размеров частиц. Перед измерением прибор тестируется стандартом Malvern Zeta Potential Transfer Standard со значением потенциала -42мВ либо -68мВ.

Термогравиметрический анализ (TGA) был использован для количественного определения эффективности инкапсуляции. Измерения проводились с использованием прибора NetzschTG 209 F1 (Германия) со скоростью нагрева 10 К·мин⁻¹ в атмосфере азота.

Для определения содержания DCOIT в ядре микроконтейнеров использовалась метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭРС. ЭРС проводилась на автоэлектронном сканирующем микроскопе JEOLJSM-6700F фирмы JEOLGmbH (Германия).

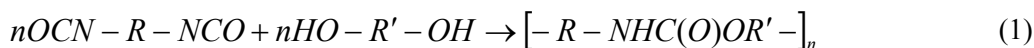
Результаты и их обсуждение

Синтез микро- и наноcontainers. Containers были получены при помощи метода поверхностной поликонденсации на каплях эмульсии «Масло-в-Воде» (М/В). При такой реализации этого метода, как минимум один реагент, участвующий в формировании оболочки containers, распределен в дисперсионной среде с внешней стороны по отношению к поверхности капель эмульсии. Второй реагент, имеющий противоположную полярность (гидрофобный), растворен в каплях эмульсии. Контакт обоих реагентов на границе раздела водной и масляной фаз (поверхность капель М/В эмульсии) ведет к реакции образования оболочки containers. В той же гидрофобной дисперсионной фазе (капли эмульсии) был предварительно растворен гидрофобный биоцид DCOIT, которой, после завершения реакции образования оболочки containers оказывался инкапсулированным в их ядрах.

Эмульсия, приготовленная как описано в пункте 2.2, добавлялась при постоянном умеренном перемешивании (300–400 об/мин.) в сосуд, содержащий вторую водную фазу. В случае синтеза containers с оболочкой из полиуретана, такое перемешивание проводилось при 65°C в течение 1 часа, после чего нагрев и перемешивание прекращались и смесь оставлялась на ночь для окончательного завершения синтеза.

В случае же синтеза containers с оболочкой из полимочевины реакция идет более интенсивно, поэтому перемешивание проводили всего 10 минут и без нагревания реакционной смеси.

Синтез полимерной полиуретановой оболочки происходил согласно следующему уравнению реакции:



В случае же синтеза контейнеров с оболочкой из полимочевины реакция идет более интенсивно, поэтому перемешивание проводили всего 10 минут и без нагревания реакционной смеси. Соответствующая реакция может быть записана следующим образом:



После этого смесь, как и в первом случае, оставлялась на ночь для гарантированного окончания реакции.

Полученные таким образом контейнеры подвергались диализу в диализных мешках с MWCO = 10 000 в течение 6–8 часов для отмывки остатков поливинилового спирта и глицерина и затем отделялись центрифугированием при 13 000 об/мин. и затем сушились в течение ночи при 35° С.

Свойства микроконтейнеров. Диализованные суспензии контейнеров представляли собой полидисперсные коллоидные системы, которые охарактеризовывались при помощи светорассеяния (распределение по размерам) и измерений дзета-потенциала при помощи прибора Zeta Sizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Типичные результаты, полученные для двух произвольно выбранных партий контейнеров с оболочками из полиуретана и полимочевины приведены на рисунках 1, 2 и 3, 4, соответственно.

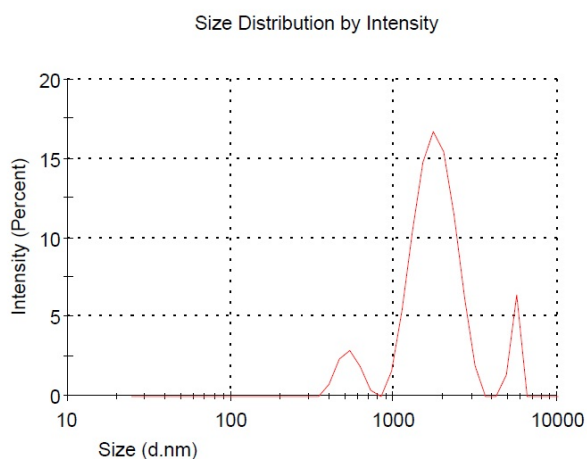


Рисунок 1 – Распределение по размерам для микроконтейнеров оболочкой из полиуретана и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

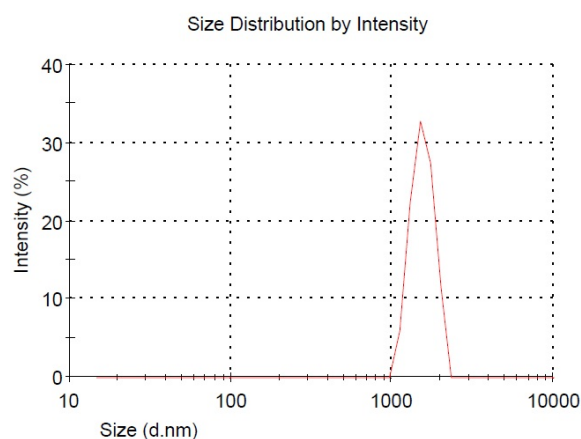


Рисунок 2 – Распределение по размерам для микроконтейнеров с оболочкой из полимочевины и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

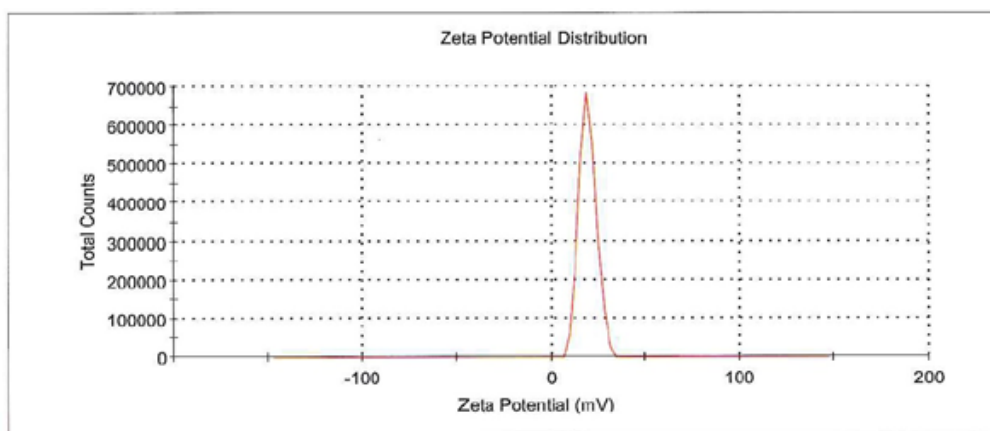


Рисунок 3 – Дзета-потенциал (pH = 7) для микроконтейнеров с оболочкой из полиуретана и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

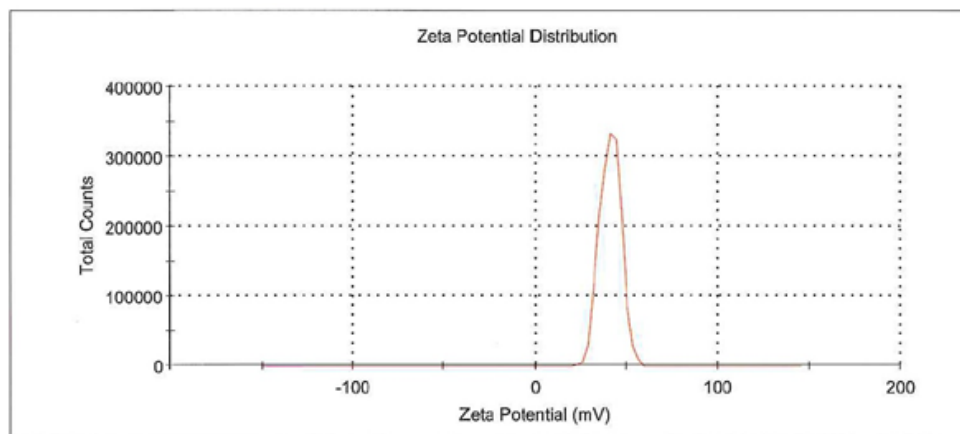


Рисунок 4 – Дзета-потенциал (pH = 7) для микроконтейнеров с оболочкой из полимочевины и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

Как следует из химического состава оболочки, в обоих случаях в ней присутствуют аминогруппы, придающие контейнерам при нейтральном значении pH положительный поверхностный заряд и тем самым стабилизирующий суспензию микроконтейнеров по отношению к коагуляции. В случае оболочки из полимочевины поверхностная плотность аминогрупп заметно выше, что отражается на значении Дзета-потенциала (рисунки 3 и 4). Монодисперсность микроконтейнеров также выше в случае контейнеров с оболочкой из полимочевины, что находит свое отражение на соответствующих рисунках 1 и 2.

Данные светорассеяния для распределения микроконтейнеров по размерам находятся в хорошем соответствии с данными визуального наблюдения контейнеров при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведенными на рисунках 5 и 6 для контейнеров с оболочками из полиуретана и полимочевины, соответственно.

Заметна также разница в поверхностной морфологии микроконтейнеров с разным химическим составом: если поверхность оболочек микроконтейнеров из полиуретана имеет практически гладкую морфологию, поверхность оболочек контейнеров из полимочевины изобилует складками, что отражает уменьшения общего объема частиц (микроконтейнеров) в процессе поверхностной полимеризации эмульсии. Еще не до конца полимеризованная оболочка сжимается и одновременно быстро затвердевает, демонстрируя в конце концов складчатую морфологию.

Сохранение биоцида DCOIT в ядре микроконтейнеров после окончания их синтеза было на качественном уровне подтверждено при помощи метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭРС (англ. EDX или EDS) (рисунок 7).

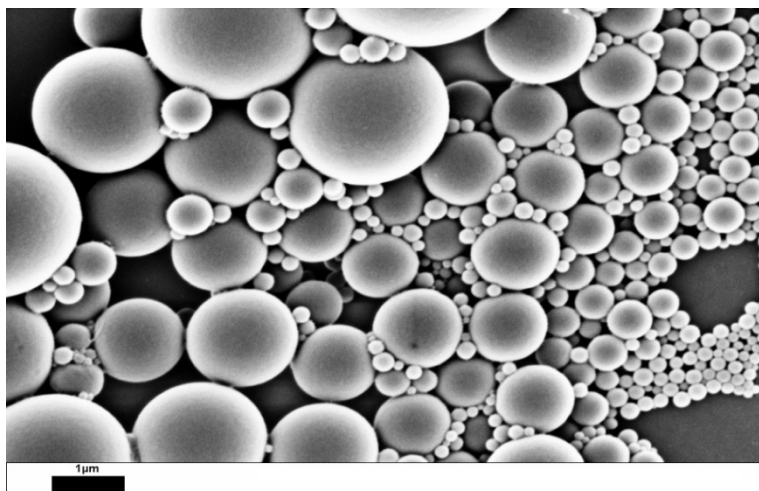


Рисунок 5 – Микрофотография СЭМ, полученная для микроконтейнеров с оболочкой из полиуретана и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

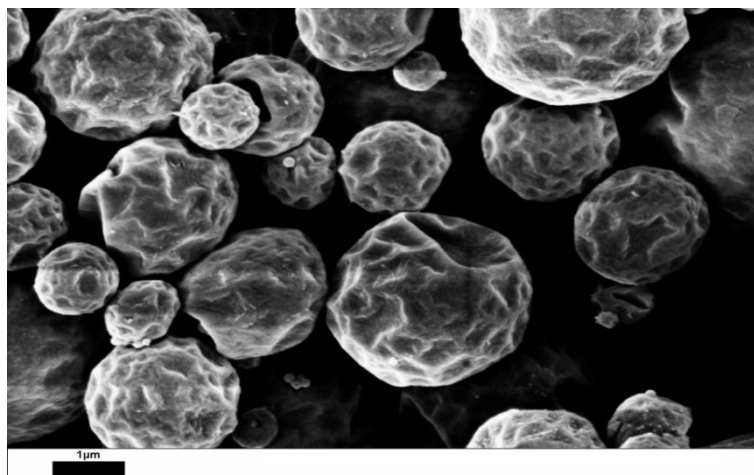


Рисунок 6 – Микрофотография СЭМ, полученная для микроконтейнеров с оболочкой из полимочевины и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

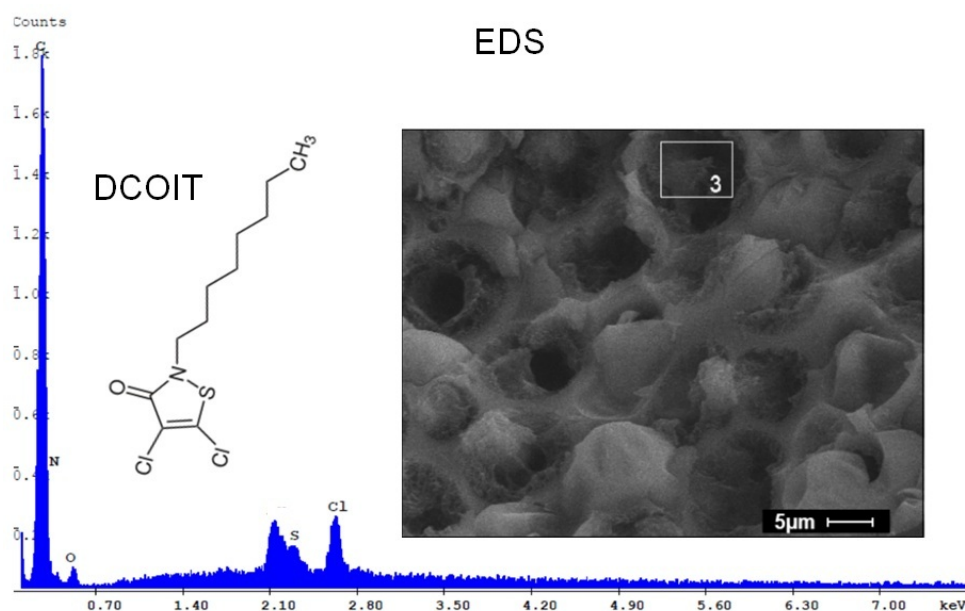


Рисунок 7 – Спектр ЭРС и микрофотография СЭМ с позицией точки измерения, полученные для микроконтейнеров с оболочкой из полимочевины и загрузкой биоцида DCOIT в ядре

Существенные площади пиков, характерных для серы и хлора, элементов присутствующих в пробе только в молекулах DCOIT, однозначно указывают на его заметное содержание в контейнерах.

Количественно концентрация DCOIT в микроконтейнерах с оболочками из полиуретана и полимочевины была измерена при помощи метода термогравиметрического анализа (ТГА). Для анализа эффективности инкапсуляции был использован термогравиметрический прибор Netzsch TG 209 F1 (Германия) со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ в атмосфере N_2). Суть методики состоит в определении потери веса при постепенном увеличении температуры образца с контролируемой скоростью в атмосфере искусственного воздуха или инертного газа (рисунок 8).

При выполнении эксперимента исследуемое вещество помещают в постоянно взвешиваемый тигель, находящийся в печи и равномерно увеличивают температуру нагревания, которая фиксируется термопарой. В случае, если при процессе нагрева происходят физические или химические превращения, образец начинает изменять свой вес, что можно наблюдать на графике зависимости Δm (относительная потеря веса) от температуры $T^\circ\text{C}$ (рисунки 9 и 10).

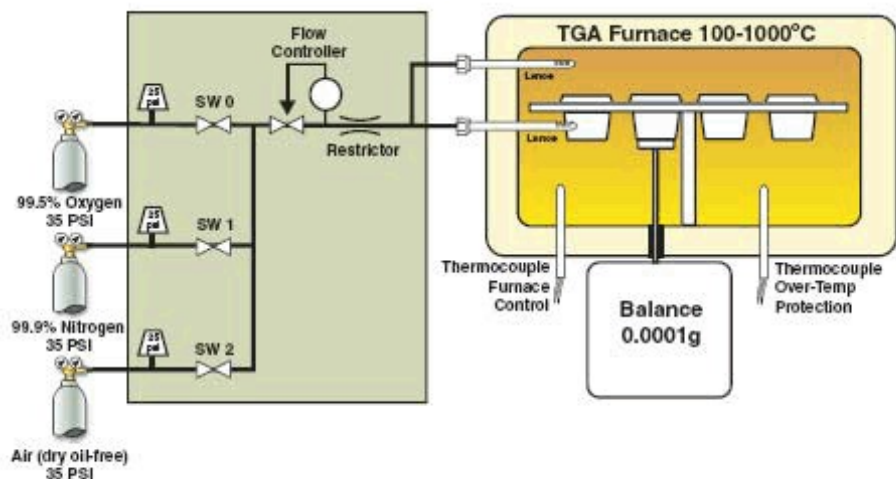


Рисунок 8 – Схема термогравиметрического анализатора

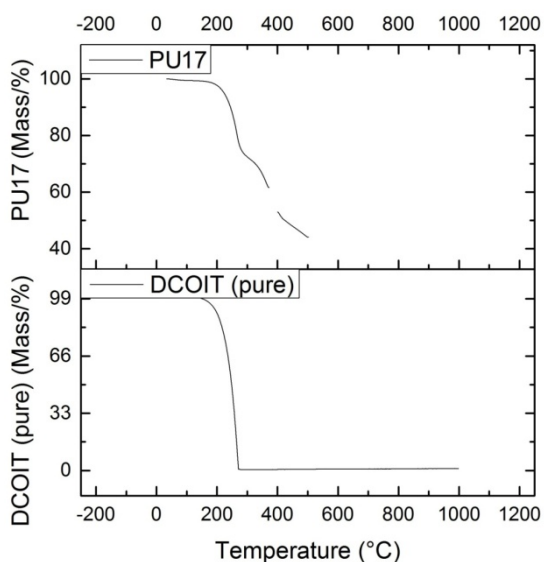


Рисунок 9 – Сравнительные результаты ТГА для микроконтейнеров с оболочкой из полиуретана и загрузкой биоцида DCOIT в ядре и для чистого биоцида

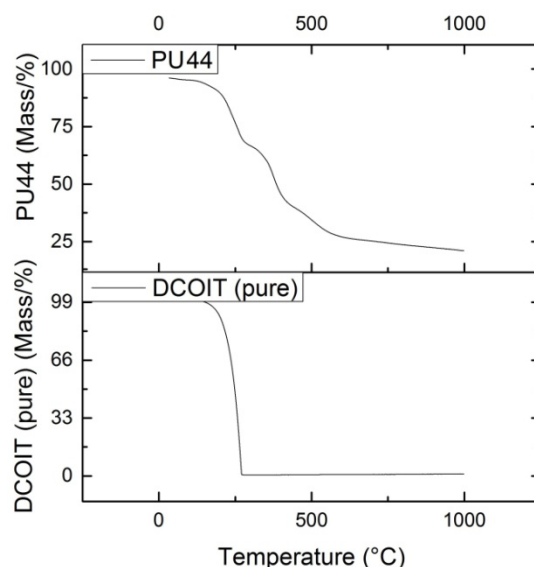


Рисунок 10 – Сравнительные результаты ТГА для микроконтейнеров с оболочкой из полимочевины и загрузкой биоцида DCOIT в ядре и для чистого биоцида

Как следует из кривых ТГА, приведенных на рисунках 9 и 10 для микроконтейнеров с оболочкой из полиуретана и полимочевины, соответственно, содержание биоцида в готовых контейнерах составляло 25% вес. (полиуретановая оболочка) и 30÷32% (оболочка из полимочевины). Сравнение с начальным составом типичной масляной фазы, использованной при синтезе микроконтейнеров, позволяет говорить о практически полном уходе вспомогательного растворителя из контейнеров в процессе их синтеза, что связано с увеличением объема реакционной смеси в несколько раз и ее нагревом на завершающей стадии синтеза. В итоге относительное массовое содержание биоцида в готовых контейнерах повышалось в среднем в 1,7–2,2 раза по сравнению с его начальной концентрацией в масляной фазе.

Закключение. Разработан научно-обоснованный подход, позволяющий синтезировать микро- и наноконтейнеры с оболочкой из полиуретана и полимочевины и ядром из DCOIT. Полученные микро- и наноконтейнеры были охарактеризованы с точки зрения их морфологии и их коллоидно-химических свойств и могут быть использованы для внедрения в новые функциональные материалы и покрытия, обеспечивая им длительную активность по отношению к широкому спектру микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Callowand M.E., Callow J.A. Marine biofouling: as ticky problem // J. Biologist. 49 (1), 1-5 (2002).
- [2] Shan C., JiaDao W., HaoSheng C., DaRong C. Progress of marine biofouling and antifouling technologies // ChineseSciBull 56(7), 598-612 (March 2011).
- [3] Railkin A.I. Marine Biofouling: Colonization Processes and Defenses, CRC Press, Boca Raton, USA, 2004.
- [4] Bixlerand G.D., Bhushan B. Biofouling: lessons from nature (review), Phil. Trans. R. Soc. A 370, 2381-2417 (May 2012).
- [5] Costello E.K., Lauber C.L., Hamady M., Fierer N., Gordon J.I. Knight R. Bacterial Community Variation in Human Body Habitats Across Space and Time, Science 326(5960), 1694-1697 (December 18, 2009).
- [6] Rintala H., Pitkäranta M., Toivola M., Paulinand L., Nevalainen A. Diversity and seasonal dynamics of bacterial community in indoor environment, BMC Microbiology 8:56, (8 April 2008).
- [7] Sebastian A., Larsson L. Characterization of the Microbial Community in Indoor Environments: a Chemical-Analytical Approach, Applied and Environmental Microbiology, 69(6), 3103-3109 (June 2003).
- [8] Pitkäranta M., Meklin T., Hyvärinen A., Paulin L., Auvinen P., Nevalainen A., Rintala H. Analysis of Fungal Flora in Indoor Dust by Ribosomal DNA Sequence Analysis, Quantitative PCR, and Culture, Appl. Environ. J. Microbiol. 74, 233-244 (Jan. 2008).
- [9] Kramer A., Schwebke I., Kampf G. How long do nosocomial pathogens persist in animate surfaces? A systematic review, BMC Infectious Diseases 6:130, (16 August 2006).
- [10] Davies D. Understanding biofilm resistance to antibacterial agents, Nature Reviews Drug Discovery 2, 114-122 (February 2003).
- [11] Pais-Correia A.-M., Sachse M., Guadagnini S., Robbiati V., Lasserre R., Gessain A., Gout O., Alcover A., Thoulouze M.-I. Biofilm-like extracell ularviral assemblies mediate HTLV-1 cell-to-cell transmission at virological synapses, Nature Medicine 16, 83-89 (2010).
- [12] Snyder D., Barrett L., Sianawati E. Antimicrobial Coatings Can they be effective against bacteria?, Paint & Coating Industry (PCI) July 31, 2007.
- [13] Banerjee I., Pangule R.C., Kane R.S. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms, Adv. Mater. 23, 690-718, (2011).
- [14] Dastjerdi R., Montazer M. Are view on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties., J. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 79, 5-18 (2010).
- [15] Olkhovik V.K., Vasilevskii D.A., Pap A.A., Kalechyts G.V., Matveienko Y.V., Baran A.G., Halinouski N.A., Petushok V.G. ARKIVOC 9, 69-93 (2008).
- [16] Kiil S., Weinell C.E., Pedersen M.S., Dam-Johansen K. Mathematical Modelling of a self-polishing antifouling paint exposed to sea water: a parameter study, Trans IChemE 80, PartA, 45-52 (January 2002).
- [17] Kuo P.-L., Chuang T.-F., Wang H.-L. Surface-Fragmenting, Self- Polishing, Tin-Free Antifouling Coatings, Journal of Coatings Technology 71(893), 77-83 (June 1999).
- [18] Ionomer Technology: 5 years' performance (Tin and Copper Free Self Polishing Anti-Fouling Paint, Chugoku Marine Paints Ltd. <http://www.cmp.co.jp/global/brochure.html>, last successful access on September 21st 2016.
- [19] Shan C., JiaDao W., HaoSheng C., DaRong C. Progress of marine biofouling and antifouling technologies, ChineseSciBull 56(7), 598-612 (March 2011).
- [20] <http://www.imo.org>.
- [20] Marine Paint, Annual Report 2008, University of Gothenburg, J.Plant and Environmental Sciences.
- [21] Breuer K., Mayer F., Scherer C., Schwerd R., Sedlbauer K. Wirkst off auswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme // Bauphysik 34 (1), 19-23 (2012).
- [22] Edge M., Seal K., Allen N.S., Turner D., Robinson J. The Enhanced Performance of Biocidal Additives in paints and coatings, in: Industrial Biocides: Selection and Application, ed. ByD.R. Karsa and D. Ashworth, RSC 2002, 84-94.

А. Б. Исаева¹, С. Б. Айдарова¹, А. А. Шарипова¹, А. Б. Тлеуова², Д. О. Григорьев³

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан,

²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

³Полимерлерді қолданбалы зерттеуге арналған Фраунгофер институты (IAP), Потсдам/Гольм, Германия

**ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИМОЧЕВИНА ҚАБЫҚШАСЫМЕН ЖӘНЕ
ДСОИТ ЯДРОСЫМЕН ҚАПТАЛҒАН МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКАПСУЛАЛАР
I. МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКАПСУЛАЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ**

Аннотация. Беткі қабаттардың микробиологиялық ластануы күнделікті болатын құбылыс болып табылады. Микорағзалардың қабыршақтарының түзілуі биообрастание сияқты жағымсыз құбылыстардың бірінші этапына жатады. Бұл құбылыстардан көбіне су асты, теңіз және портты инфрақұрылым зардап шегеді. Мақалада полиуретан/полимочевина қабықшасымен және 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-он (ДСОИТ) ядросынан құралған микро- және нанокәпсулаларды синтездеу және қасиеттері қарастырылған, және микро- және нанокәпсулаларды қалыптастырудың ғылыми негіздерінің нәтижелері көрсетілген. Жұмыста белсенді сканирлеуші электронды микроскопия, лазерлік корреляциялық спектроскопия және энергодисперсті рентгенді спектроскопия және термогравиметрлік анализ әдісі қолданылды.

Түйін сөздер: эмульсия, микро- және нанокөтейнерлер, микроинкапсуляциялау, эмульгирлеу, биоцид.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Т. М. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 10.10.2017.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

15,4 п.л. Тираж 2000. Заказ 5.